

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-273675

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B29C 45/78
C08F 8/04
C08F 32/00
C08G 61/08
C08J 5/00
G11B 7/26
G11B 11/105
// B29K 45:00
B29L 17:00
C08L 65:00

(21)Application number : 2000-088253

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000

(72)Inventor : TAKAHASHI HARUHIKO

(54) SUBSTRATE FOR INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an information recording medium free of groove deformation in the recording and reproduction of a signal and disk vibration and warpage in the read of a signal and excellent also in the transferability of pits and grooves.

SOLUTION: The information recording medium uses a substrate obtained by molding an alicyclic structure-containing polymer having 145-170°C glass transition temperature (T_g) and 1-50 g/10 min melt flow rate(MFR) measured according to JIS K-7210 under the conditions of 2.16 kg load and 280°C. The substrate has ≥26,000 kgf/cm² flexural elastic modulus and ≤10 nm surface roughness (R_{max}) of the specular part.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-273675

(P2001-273675A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チコード (参考)
G 1 1 B 7/24	B 2 6	G 1 1 B 7/24	B 2 6 M 4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/78		B 2 9 C 45/78	4 F 2 0 6
C 0 8 F 8/04		C 0 8 F 8/04	4 J 0 3 2
32/00		32/00	4 J 1 0 0
C 0 8 G 61/08		C 0 8 G 61/08	5 D 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-88253 (P2000-88253)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 高橋 治彦

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 情報記録媒体用基板

(57) 【要約】

【課題】 信号の記録及び再生時のグループ変形や信号読取り時のディスク振動、及び反りがなく、ビットやグループの転写性にも優れた情報記録媒体を提供すること。

【解決手段】 ガラス転写温度 (T_g) が145～170℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したメルトフローレート (MFR) が1～50g/10分である脂環構造含有重合体を成形してなり、曲げ弾性率が26,000kgf/cm²以上、鏡面部分の表面粗度 (R_{max}) が10nm以下である情報記録媒体用基板を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したメルトフローレート（MFR）が1～50g/10分である脂環構造含有重合体を成形してなり、曲げ弾性率が26,000kgf/cm²以上、鏡面部分の表面粗度（ R_{max} ）が10nm以下である情報記録媒体用基板。

【請求項2】 脂環構造含有重合体がノルボルネン系重合体である請求項1記載の情報記録媒体用基板。

【請求項3】 情報記録媒体用基板が光ディスク基板である請求項1または2記載の情報記録媒体用基板。

【請求項4】 ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したメルトフローレート（MFR）が1～50g/10分である脂環構造含有重合体を、樹脂温度を320～400℃に、金型温度（ T_m ）を、該重合体のガラス転移温度（ T_g ）との関係にて（ $T_g-60^\circ\text{C}$ ） $\leq T_m \leq$ （ $T_g+10^\circ\text{C}$ ）になるように設定し、射出成形する情報記録媒体用基板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂環構造含有重合体を成形して得られる情報記録媒体用基板に関し、さらに詳しくは、デジタルビデオディスク（DVD）などとして好適な情報記録媒体用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系重合体水素化物などの脂環構造含有重合体は、透明性、耐熱性、寸法安定性（低吸水性）に優れることから光ディスクなどの情報記録媒体用基板材料として提案されている。しかし、近年、情報記録媒体には、従来以上の高記数密度化、高速度化、より高度の信頼性が要求されるようになっており、基板及びそれに使用される樹脂材料にもより高度な特性が要求されるようになっている。具体的には、高回転で使用される高速度、高容量の情報記録媒体用として使用可能な、より剛直性（曲げ弾性率）に優れ、かつ、微細なビットやグループが正確に転写された基板が求められている。また、相変化タイプの記録膜を用いた情報記録媒体用基板などでは、経過した信号書き込み及び信号読み出し時に局所的に基板表面温度が上昇するために、グループエッジ部が熱変形してエラーを増加させることがないような耐熱性に優れた材料からなる基板も求められている。

【0003】一方、従来以上に耐熱性、及び機械強度を向上させたノルボルネン系重合体水素化物が提案されており（国際公開公報W099/09085号）、光ディスク基板などの材料として使用できることも提案されている。しかしながら、このように耐熱性が高く、機械強

度に優れた材料を従来の方法で光ディスク基板に成形しても、ビットやグループの転写性が低下したり、基板に反りが生じたり、信号読取り時にディスクが振動してエラーが発生する場合などがあり、十分な性能のもの得られない場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、信号の記録及び再生時のグループ変形や信号読取り時のディスク振動、及び反りがなく、ビットやグループの転写性にも優れた情報記録媒体用基板を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、一定条件で測定したメルトフローレート（MFR）が1～50g/10分であり、ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃である特定の脂環構造含有重合体を成形してなり、曲げ弾性率が26,000kgf/cm²以上、鏡面部分の表面粗度（ R_{max} ）が10nm以下の基板を情報記録媒体として使用した場合に、信号の記録及び再生時のグループ変形がないほどに耐熱性に優れ、又、信号読取り時のディスク振動がないことを見出した。また、このような基板は、上記の特定の脂環構造含有重合体を用いて、樹脂温度を320～400℃に、金型温度（ T_m ）を、ガラス転移温度（ T_g ）の関係が（ $T_g-50^\circ\text{C}$ ） $\leq T_m \leq$ （ $T_g+10^\circ\text{C}$ ）になるように設定し、射出成形して得られることを見出した。さらにこのような条件で成形された基板は反りもなく、ビットやグループの転写性にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したメルトフローレート（MFR）が1～50g/10分である脂環構造含有重合体を成形してなり、曲げ弾性率が26,000kgf/cm²以上、鏡面部分の表面粗度（ R_{max} ）が10nm以下である情報記録媒体用基板が提供される。さらに本発明によれば、ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したメルトフローレート（MFR）が1～50g/10分である脂環構造含有重合体を、樹脂温度を320～400℃に、金型温度（ T_m ）を、該重合体のガラス転移温度（ T_g ）との関係にて（ $T_g-60^\circ\text{C}$ ） $\leq T_m \leq$ （ $T_g+10^\circ\text{C}$ ）となるように設定し、射出成形する情報記録媒体用基板の製法が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】脂環構造含有重合体

本発明で使用される脂環構造含有重合体は、主鎖及び/または側鎖に脂環構造を有し、ガラス転移温度（ T_g ）が145～180℃、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定

カー3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-カルボキシ-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-シクロペンチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-シクロヘキシル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エンなどのテトラシクロドセン系モノマー；ペンタシクロ [6, 5, 1¹, 8, 13, 6, 02, 7, 09, 13] -ヘンタデカ-3, 10-ジエン、ペンタシクロ [7, 4, 13, 6, 11, 0, 13, 01, 9, 02, 7] -ペンタデカ-4, 11-ジエンなどのノルボルナン環を有するノルボルネン系モノマーが、それぞれ挙げられる。

【0015】上記のノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができるが、本発明においては、特にガラス転移温度が145℃以上になり、得られる基板が曲げ弾性に優れるものとするために、上記のテトラシクロ [7, 4, 1¹, 0, 13, 01, 9, 02, 7] -トリデカ-2, 4, 6-11-テトラエン（以降、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン；MTFという）などに代表されるような芳香環を有するノルボルネン系モノマーや、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロ-9H-フルオレン（MOF）などに代表されるようなシクロヘキセン環を有するノルボルネン系モノマーを使用するのが好ましい。このような芳香環やシクロヘキセン環を有するノルボルネン系モノマーのより詳細な具体例としては、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-メチル-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-クロロ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-ブロモ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン等の1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロ-9H-フルオレン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール、1, 4-メタノ-9-フェニル-

1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール等の1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール類；7, 10-メタノ-6b, 7, 10, 10a-テトラヒドロフルオランセン類；7, 10-メタノ-6b, 7, 10, 10a-テトラヒドロフルオランセンにシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、アセントリレンにシクロペンタジエンを付加した化合物、アセフェントリレンにシクロペンタジエンを付加した化合物、1, 1, 1, 2-ベンゾ-ベンタシクロ [6, 5, 1, 13, 6, 02, 7, 09, 13] -4-ベンタデセン、1, 1, 1, 2-ベンゾ-ベンタシクロ [6, 6, 1, 13, 6, 02, 7, 09, 14] -4-ヘキサデセン、1, 4, 15-ベンゾ-ヘプタシクロ [8, 7, 0, 12, 9, 14, 7, 11, 1, 17, 03, 8, 012, 16] -5-エイコセン、などが挙げられる。

【0016】また、本発明において、上記のMTFに代表されるような芳香環を有するノルボルネン系モノマーや、MOFなどに代表されるようなシクロヘキセン環を有するノルボルネン系モノマーを使用する場合に、共重合の成分として、上記のテトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エンや8-メチル-テトラシクロ [4, 4, 1², 5, 17, 10, 0] -ドデカ-3-エンなどに代表されるようなテトラシクロドセン系モノマーを使用すると、得られる重合体の耐熱性、曲げ弾性率が高度にバランスされる。

【0017】本発明においては、上記ノルボルネン系モノマー以外に、共重合可能なモノマーとして、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2-20個を有するα-オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-（2-メチルプロル）-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などを用いることができる。これらの共重合可能なモノマーは、それぞれ単独、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0018】上記モノマーの開環重合体は、開環重合触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミ-

ウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化合物、硝酸塩または七硫酸セレン化合物と、還元剤からなる触媒系、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タンガステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化合物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系を用いて、溶媒中または無溶媒で、通常、 -50°C ～ 100°C の重合温度、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で開環重合させることにより得ることができる。

【0019】水素添加ノルボルネン系重合体は、常法に従って、開環（共）重合体を水素添加触媒の存在下に水素化することにより得ることができるが、よりT_gの高い重合体を得るためには、水素化反応温度は、通常200℃以下、好ましくは195℃以下、最も好ましくは190℃以下である。

【02021】水素添加触媒としては、特開昭58-43412号公報、特開昭60-26024号公報、特開昭64-42826号公報、特開平1-183257号公報、特開平7-41550号公報等に記載されているものを使用することができ、水素触媒でも不均一系触媒でもよい。均一系触媒は、水素添加反応液中で分散しやすいので添加量が少なくよく、また、高活性を有するので、少量の触媒で短時間に水素添加をすることができ、不均一触媒は、高温高圧にすることと高活性となり、短時間で水素で、さらに除去が容易である等の生産効率に優れる。

【0021】均一系融媒としては、例えば、ウィルキンソン錯体、すなわち、クロロトリス(トリファニルホスフィン)ロシウム(1)；遷移金属化合物とアルキル金属化合物の組み合わせからなる融媒。具体的に、酢酸カルボト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、タタノセンジクロロ/ノープチルチウム、ジルコニウム/セクロリド/sec-ブチルチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシウム等の組み合わせが挙げられる。

【0022】不均一系触媒としては、例えば、Ni、Pd等の水素添加触媒金属を担体に担持させたものが挙げられるが、担持される金属としては活性や水素添加効率、あるいは異性化率の観点からPtを用いるのが好ましい。Pd触媒を用いると、異性化の進行が促進され、酸化点が低くなる。担体としては、不純物等の混入が少々多いほど好ましい場合は、アルミナやケイソウ土等の吸着剤を用いることが好ましい。

【0023】水素添加反応は、通常、有機溶媒中で実施する。有機溶媒としては、触媒に不活性なものであれば格別な限定はないが、生成する水素添加物の溶解性に優れていることから、通常は炭化水素系溶媒が用いられる。

【0024】炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼ

ン、トルエン等の芳香族炭化水素類；*n*-ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、デカリン等の脂環族炭化水素類；などを挙げることができる。これらの中でも、環状の芳香族炭化水素類や脂環族炭化水素類が好ましい。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ

【0025】水素添加反応は、常法に従って行うことができ、反応時の水素圧は、通常0.1~100kgf/cm²、好ましくは0.5~60kgf/cm²、さらに好ましくは1~50kgf/cm²である。

【0026】ノルボルン系モノマーと上記重合可能なモノマーとの付加反応系は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、タンテン化合物、ジルコニウム化合物、又はナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、-50℃~100℃の温度範囲、0~50kg/cm²の重合圧力で重合させる方法により行うことができる。

【0027】(2) 単環の環状オレフィン系重合体
単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開
昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキ
セン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環
状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができ

【0028】(3) 環状共役ジエン系重合体
環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1、2-または1、4-付加重合した重合体及びその水素添加物などを用いることができる。

【0029】(4) ビニル脂質系炭化水素系重合体
 ビニル脂質系炭化水素系重合体としては、例えば、特開
 昭51-95989号公報に開示されているビニルシ
 クロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂質系
 炭化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭
 63-43910号公報、特開昭64-1706号公報
 などに開示されているスチレン、 α -メチルスチレンな
 どのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素
 添加物ともを用いることができる。また、これらビニル
 脂質系炭化水素系重合体の立体配置については、アタク
 ティック、アイソタクトック、シンジオタクトック
 の何れでもよく、例えば、ダイアッド表示によるシンジ
 オタクトクシティーで、0~100%の何れのものも用
 いることができる。

【0030】本発明で使用される脂環構造含有重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法で測定したポリイソブレン換算の重量平均分子量で、5.0

00~500, 000、好ましくは8, 000~200, 000、より好ましくは10, 000~100, 000の範囲であり、上記範囲のときに、得られる基板の曲げ弾性率と表面精度が向上する。本発明で使用する脂環式構造含有重合体のガラス転移温度(T_g)は、145~180℃、好ましくは150~170℃であり、JIS K-7210にしたがって荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定したMFRが1~50g/10分、好ましくは2~30g/10分、より好ましくは3~25g/10分である。T_g及びMFRが上記範囲にあるときに、得られる基板の情報再生及び記録時のビットやグループ変形や振動若くは低減される。

[0031] 配合剤

なお、上記脂環式構造含有重合体には、所望により、フェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤やベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などの紫外線吸収剤、耐光安定剤、帯電防止剤、脂肪族アルコールのエステル、多価アルコールの部分エステルおよび部分エーテル等の各種添加剤を配合してもよい。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム質重合体等を混合して用いることもできる。

[0032] 情報記録媒体用基板

本発明の情報記録媒体用基板は、上記の特定の脂環式構造含有重合体を成形して得ることができる。基板の形状は通常中心部に孔を有するディスクであり、該基板に記録層を付した情報記録媒体として使用する際には、該ディスクを単独で、または2枚以上を貼り合わせて使用することができる。

[0033] ディスクを貼り合わせる方法としては、熱接着による方法、超音波接着による方法、接着剤による方法などが挙げられるが、密着性、生産性等の観点から、接着剤による方法が好ましい。使用する接着剤の種類としては、ホットメルト接着剤、熱硬化型接着剤、放射線硬化型接着剤、溶媒揮発乾膜型接着剤、嫌気硬化型接着剤、粘着シート等が挙げられるが、生産性等の観点から、熱硬化型接着剤又は放射線硬化型接着剤、粘着シートが好ましく、光透過率等の光学特性の観点から、放射線硬化型接着剤、粘着シートがより好ましい。なお、放射線硬化型接着剤としては、電子線照射型接着剤、紫外線照射型接着剤等が挙げられるが、生産性、設備等の観点から、紫外線照射型接着剤が好ましい。

[0034] 紫外線照射型接着剤としては、ラジカル重合紫外線硬化型接着剤、カチオン重合紫外線硬化型接着剤、ラジカル/カチオン併用重合紫外線硬化型接着剤が挙げられる。

[0035] 本発明において好適な放射線硬化型接着剤の具体的な組成としては、アクリレート系モノマーと光重合開始剤とを含有するラジカル重合紫外線硬化型接着剤が挙げられ、必要に応じてポリマーを添加することもで

きる。使用するアクリレート系モノマーとして好適なものの特例としては、例えば、脂環式アクリレート、鎖状脂肪族単官能アクリレートなどが挙げられ、これらのモノマーはオリゴマーを形成してもよい。脂環式アクリレートは、脂環式構造とそれに直接結合したアクリレート基から成るアクリレートモノマーおよび/またはそのオリゴマーであり、脂環式構造は置換基を有していてもよいが、該置換基は炭素と水素以外の元素を含まないものが好ましい。脂環式アクリレートは、脂環式アルコールと、アクリル酸やメタクリル酸などのエステルであり、単官能アクリレートでも、2官能や3官能などの多官能アクリレートでもよいが、耐熱性、架橋密度の観点から多官能アクリレートが好ましい。

[0036] 上記接着剤に添加することができるポリマーは、接着剤の前熱性、機械的強度を向上させるものであれば特に限定されないが、数平均分子量(M_n)が好ましくは10000以上、より好ましくは30000以上、特に好ましくは40000以上であり、好ましくは40000以下、より好ましくは30000以下、特に好ましくは20000以下のものである。M_nが小さすぎると機械的強度に劣り、高すぎる溶解性等に劣り製造が困難である。該ポリマーのとしては、例えば、スチレン系ブロック共重合体及びそれらの変性物が挙げられ、具体的には、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・ペンタジエン・スチレンブロック共重合体、及びこれら重合体の水素化物などが挙げられる。スチレン系ブロック共重合体変性物としては上記共重合体の、無水ジカルボン酸変性物、エポキシ変性物、及びハロゲン化物等が挙げられる。これらのポリマーは、耐熱性の観点から、DSCで測定したガラス転移温度の最高温度が好ましくは50℃以上であり、より好ましくは60℃以上である。

[0037] 上記接着剤に用いる光重合開始剤は特に限定されず、公知のものでよく、例えば、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェン、2, 2-ジエトキシアセトフェン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェン類、ベンジル、メチルオキシベンジル、ベンゾエト、ベンゾキシメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルなどのベンゾイン類、ベンジルジメチルケタール類、 α -ヒドロキシケトン類などが挙げられる。

[0038] 本発明で用いる接着剤組成は(a)脂環式アクリレートおよび/または鎖状脂肪族単官能アクリレート、(b)ポリマー成分、(c)光重合開始剤、としたときに、(a)成分100重量部に対し、(b)成分0.1重量部以上、好ましくは1重量部以上、より好ましくは3重量部以上、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下、(c)

成分1重量部以上、好ましくは2重量部以上、より好ましくは3重量部以上、30重量部以下、好ましくは25重量部以下である。(b)成分の量が少なすぎると硬化後の接着剤に可塑性が低くなり、蓋材と剝離しやすくなり、高温下での物性が低下しやすいという問題を生じ、多すぎると粘度が高くなり塗布操作性に劣る。(c)成分の量が少なすぎると硬化速度が低下し、多すぎると硬化後の数平均分子量が低下して接着強度が下がる。

【0039】上記接着剤には、本発明の効果が発揮できる限りにおいて、上記モノマー以外のアクリレートモノマー、アクリレートオリゴマーなどを配合したり、酸化防止剤、熱重合禁止剤、硬化促進剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、レベリング剤、消泡剤、着色剤などの添加剤や、タルク、シリカなどの無機フィラーなどを配合してもよい。

【0040】接着層の形成方法としてはスピンコート法、グラビアコート法、スプレーコート法、ディッピング法等、種々の公知の方法を用いればよく、またこれらの方法を組合せてもよいが、生産性、膜厚制御性の観点からスピンコート法を用いるのが好ましい。この場合の塗布条件は接着剤の粘度、目的とする塗膜厚さを考慮して適宜決定すればよい。接着剤の硬化の際に、照射する紫外線照射強度は、通常、 $50\text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上、紫外線照射量は、通常、 $500\sim 2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ とすればよい。また、光源としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプなどを用いればよい。

【0041】硬化後の接着層の厚さは、通常 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $30\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である。接着層が薄すぎると均一な厚みの接着層を形成するのが困難となり、耐久性が不十分となってくる。また、厚すぎると、硬化収縮によりディスクに反りが発生し易くなる。

【0042】(基板の成形方法) 上記基板の成形方法としては、脂環構造含有重合体を加熱溶融成形する方法、溶液キャストにより成形する方法などを用いることができるが、耐熱性及び表面精度などに優れた基板を得るためには、加熱溶融成形法が好ましい。加熱溶融成形法の具体例としては、射出成形法、押出成形法、プレス成形法などの方法が挙げられるが、複屈折値(レターデーション)及び反りが小さく、機械強度に優れた基板を得るためには、射出成形法を用いるのが好ましい。射出成形法としては、上記本発明の脂環構造含有重合体を、例えば加熱シリンダー等を用いて加熱溶融させ、射出装置により金型内に充填した後に冷却固化する方法が通常用いられる。使用する金型内面には、スタンパーが取り付けられ、ビット、グループ等が転写される。射出成形法の中でも、溶融樹脂の金型充填時に冷却固化に至るまで、金型押付圧力を多段階に制御する射出圧縮成形法により本発明の情報記録媒体用基板を成形した場合に、基板の外周部分のレターデーションと、内周部分のレターデーションとの差が小さくなり好適である。本発明に

おいて、曲げ弾性が大きく、表面粗度が小さい基板を得るためには、成形時のシリンダー設定温度、すなわち溶融樹脂温度を、 $320\sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $325\sim 390^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $330\sim 380^\circ\text{C}$ の範囲に、金型温度(T_m)を用いる脂環構造含有重合体のガラス転移温度(T_g)との関係で、($T_g-60^\circ\text{C}$) $\leq T_m \leq (T_g-10^\circ\text{C})$ 、好ましくは($T_g-50^\circ\text{C}$) $\leq T_m \leq (T_g-15^\circ\text{C})$ 、より好ましくは($T_g-40^\circ\text{C}$) $\leq T_m \leq (T_g-20^\circ\text{C})$ に、それぞれ設定して成形する。また、上記条件で成形して得られた基板は、ビットやグループの転写性に優れ、反りも小さい。溶融樹脂温度が低すぎると転写性が低下したり、複屈折が大きくなり、高すぎると樹脂の分解等により基板の強度が低下したり、金型変型性に問題を生じる場合がある。

【0043】射出成形の際には、情報記録媒体のエラレーに悪影響を及ぼすコンタミネーションを低減するために、成形環境をクリーンにすることが好ましい。例えば、成形機をクリーン度クラス1000クリーンルーム内に設置したり、更にクリーンブースで金型部分をクリーン度クラス100の環境に保持したりするのがより好ましい。また、ペレットは成形する前に、加熱処理を行っているのが好ましく、加熱処理終了後できるだけ時間が経過しないうちに成形するのが好ましい。十分に加熱処理を行っても、大気中に長時間放置した後に成形すると成形基板にシルバーストリークやボイドといった不具合が生じる可能性がある。

【0044】上記方法などにより得られた本発明の情報記録媒体用基板は、曲げ弾性率が $26, 000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは、 $26, 500\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $27, 000\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上であり、鏡面部分、すなわち、基板上のビットやグループの形成されていない平滑部分やグループの底面部分などの表面粗度(R_{max})が 10 nm 以下、好ましくは 8 nm 以下、最も好ましくは 5 nm 以下である。

【0045】情報記録媒体

本発明の情報記録媒体基板は、情報記録層を付してコンピュータやオーディオ・ビデオ(AV)などの情報記録媒体として使用することができる。本発明の基板は、耐熱性及び表面精度に優れるため、信号の記録及び再生時のグループや信号読取り時のディスク振動、及び反りがなく、ビットやグループの転写性に優れるので、音楽用CD、CD-ROM、レーザーディスク(登録商標)、DVD-ROMなど、ビットなどの機械的な凹凸による反射光の変化を利用する情報記録媒体：CD-Rなどの追記型光ディスク、MOなどの書き換え可能な光ディスク(光磁気ディスク)、MD(ミニディスク)、書き換え可能なDVD(デジタルビデオディスク)や相変光型光ディスク(PD)など、官能性色素や相変化による反射率の変化を利用し、追記または書き換え可能な情報記録媒体などに使用可能である。特に高密

度、高容量で高速回転するDVDやMO、PDなどの基板として最も好適に用いられる。

【0046】(情報記録層)情報記録層は、基板表面に、アルミニウムやニッケルなどの金属反射膜層や、光の反射率を非可逆的または可逆的に局所的に変化しうるような有機または無機の層を設けたものであり、その厚みは、通常、数百〜数千オングストローム、厚くても10,000オングストローム以下である。

【0047】音楽用コンパクトディスク(CD)、読取り用コンパクトディスク(CD-ROM)、再生専用デジタルビデオディスク(DVD-ROM)等では、情報自体は射出成型時の金型のスタンパー部分に一定の長さの不連続な溝(ピット)として刻み込まれている。このピットを含む面の表面にアルミニウムまたは金などの反射膜層をスパッタリング法等で形成すればピットと反射膜層とで記録層になる。

【0048】通記型コンパクトディスク(CD-R)や、書き換え可能な光磁気ディスク(MO)などでは、光の反射率または透過率を可逆的または非可逆的に変化させる記録膜の層と、光を反射する反射膜の層と、これらを保護し、また光学的な歪みを補正するための薄い無機または有機の保護膜の層が順次形成され、基板には信号の読み書きのためのガイドとなるグルーブ(連続した溝)が形成されている。上記のいずれの層も、スパッタリング法、気相成長法、化学蒸着のコーティングによる方法などで、単層または組み合わせて多層構造に形成することにより情報記録層が形成される。例えば、光磁気ディスク用では、基板上に、テルビウム(Tb)−鉄(Fe)−コバルト(Co)の合金や、それにさらに白金(Pt)を加えた合金からなる記録膜;アルミニウムや金、又はその合金類等の反射膜;炭化ケイ素(SiN)や炭化ケイ素(SiC)等の薄い保護膜などが順次積層された情報記録層を付して使用される。相変型型のディスクの場合は、記録膜を形成する合金として、テルビウム(Te)−ゲルマニウム(Ge)−アンチモン(Sb)、インジウム(In)−Sb−Te、Te−Ge−クロム(Cr)、Te−Ge−亜鉛(Zn)などを用い、以下は上記光磁気ディスクと同様に基板上に情報記録層を付して使用される。

【0049】これらの情報記録層の厚みや形成方法は情報記録媒体の種類によって異なり、公知の方法で規格に沿って形成される。

【0050】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。これらの例中の部及び%は、特に断わりのない限り重量基準である。各種の特性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 分子量は、トルエンを溶媒としてGPCで測定し、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)を求め、分子量分布は、上記の方

法により測定されたMwとMnとの比(Mw/Mn)を算出した。

(2) 芳香環の水素添加率は、¹H-NMRを測定し算出した。

(3) ガラス転移温度(Tg)はDSCにより測定した。

(4) 曲げ弾性率は、成形して得られた直径120mm、厚さ0.6mmのディスク(単板)を径方向に幅15mmにカットした試験片を作成し測定した。

(5) メルトフローレート(MFR)はJIS K-7210にしたがって、荷重2.16kg、温度280℃の条件にて測定した。

(6) 基板の表面粗度は基板表面の平滑部(鏡面部)を原子間力顕微鏡(TI社製SPMナノスコープIIIA)にて測定し、平均表面粗さRmaxにて評価した。

(7) 基板の耐熱性は、DVDコーダー(ケンウッド ティー・エム・アイ製DR-3350)を用い、成形直後のブロックエアーをカウトルし、さらに、基板を120℃にて8時間放置した後のブロックエアーをカウトルし、カウント数の増加率(%)を求めて評価した。

(8) 基板の転写率は、基板の記録層のほぼ最外周に相当する半径55mmにおけるグルーブの深さを原子間力顕微鏡(TI社製SPMナノスコープIIIA)にて測定し、スタンパーのグルーブ深さに対する百分率にて評価した。

(9) 基板の反りは、レーザー変位計(キーンエンス社製)を用い、基板を23℃、55%湿度の環境で1時間放置した後の、半径55mmの円周上の変位量(垂直方向)、すなわち、基板がどれだけ垂直方向に反っているか、を測定し、さらに基板を80℃、85%湿度の環境に48時間放置した変位量(垂直方向)を測定し、変位量の増加を求めて評価した。

(10) 基板の面フレ(振動)は、基板内周部をクランプし、半径50mmの信号記録部分に、小野測器社製LM-1200を用いてピックアップレンズの焦点を絞り、基板を回転させたときの該ピックアップの上下の変位量を測定して評価した。

【0051】〔製造例1〕(ポリマーA製造例)

窒素雰囲気下、テトラシクロ[4.12.5.1^{7,10}.0¹]-デカコ-3-エン(1.4:5.8-ジメタノ-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン)ともいう。以下、TCDと略す)1.0部、及びテトラシクロ[7.4.1¹⁰.1.3.0^{1,9}.0^{2,7}]トリデカ-2,4,6,11-テトラエン(1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン)ともいう。以下、MTFと略す)1.0部に、脱水したシクロヘキサノ-2,0,0部、1-ヘキセン-2.0部、トリエチルアルミニウムの1.5%トルエン溶液1.5部、及びトリエチルアミン5.0部を加え、20℃に保ちながら攪拌し、TCD4.0部とMTF4.0部、

及び四塩化チタンの20%トルエン溶液9.0部を60分にかけて連続的に加えた。その後、1時間反応させた後、エチルアルコール5.0部及び水2.0部を加えて反応を停止させた。反応溶液を40℃に加熱して触媒を加水分解した後、陰性カルシウム3部及びシクロヘキサゲン60部を加え、過剰の水を除去した。析出した金属を含む沈殿物をろ過して除去し、TCD/MTF開環重合体を含む透明な重合体溶液37.1部を得た。重合体中の各ノルボルネン類の共重合比率を、重合後の溶液中の残留ノルボルネン類組成(ガスクロマトグラフィー法による)から計算したところ、TCD/MTF=50/50ではほぼ仕込組成に等しかった。得られた重合体溶液750部に、N1-ケイソウ土触媒(日揮化学製、N113)15部を追加し、耐圧容器に入れ、水素を導入して圧力50kg/cm²、温度200℃で3時間水素添加反応を行った。反応終了後、シクロヘキサゲン700部を加えて希釈し、ろ過により触媒を除き、開環重合体の水素添加物重合体溶液1350部を得た。この溶液800部を、活性アルミナ(水素化学製、ネオポードD)4.5部を充填した内径10cm、長さ100cmのカラムに滞留時間100秒になるように通過させて、24時間循環させた。この溶液550部をイソプロパノール1500部中へ攪拌しながら注ぎ、TCD/MTF開環重合体水素添加物を凝固させた。凝固させたTCD/MTF開環重合体水素添加物をろ過して回収し、イソプロパノール300部で3回洗浄した後、回転式減圧乾燥器中で5torr、120℃で48時間乾燥し、TCD/MTF開環重合体水素添加物78部を得た。このTCD/MTF開環重合体水素添加物(ポリマーA)は、Mwが31,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.89であった。MFRは7g/10分であり、水素添加率が99.9%以上、Tgは155℃であった。

【0052】(製造例2)(ポリマーB製造例)
1-ヘキシンの使用量を1.2部に変えた以外は、製造例1と同様の条件で重合反応及び水素添加反応を行った。得られた開環重合体水素添加物(ポリマーB)は、Mwが37,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.96であった。また、MFRは2g/10分であり、水素添加率が99.9%以上、Tgは159℃であった。

【0053】(製造例3)(ポリマーC製造例)
1-ヘキシンの使用量を0.8部に変えた以外は、製造例1と同様の条件で重合反応及び水素添加反応を行った。得られた開環重合体水素添加物(ポリマーC)は、Mwが41,000であり、分子量分布(Mw/Mn)は1.90であった。また、MFRは0.7g/10分であり、水素添加率が99.9%以上、Tgは156℃であった。

【0054】(製造例4)(ポリマーD製造例)
窒素雰囲気下、脱水土シクロヘキサゲン500部に、1

ヘキシゲン0.55部、ジブチルエーテル0.11部、及びトリイソブチルアルミニウム0.22部を室温で反応器に入れて混合した後、45℃に保ちながら、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3-エン(1,2-添加D C Pという)200部、六塩化タンタステンの0.70%トルエン溶液30部を2時間かけて連続的に添加して重合した。得られた重合反応液を耐圧の水素化反応器に移し、珪藻土担持ニッケル触媒(日産ガードラー社製:G-96D、ニッケル担持率5%)10部及びシクロヘキサゲン200部を加え、150℃、水素圧45kg/cm²で8時間反応させた。この反応溶液を、ステンレス製金鋼をそなえたろ過器を用い、珪藻土をろ過助剤としてろ過し、触媒を除去した。得られた反応溶液を300部のイソプロパノールカラム中に攪拌下に注いで水素添加物を沈殿させ、ろ別して回収した。さらに、アセトン500部で洗浄した後、1torr以下、100℃に設定した減圧乾燥器中で48時間乾燥し、開環重合体水素添加物(ポリマーA)190部を得た。得られた開環重合体水素添加物の主鎖水素添加率は99.9%、重量平均分子量(Mw)は、33,300、分子量分布(Mw/Mn)は2.12であり、メルトフローレート(MFR)は、35g/10分、ガラス転移温度は97℃であった。

【0055】(製造例5)(ポリマーE製造例)
1-ヘキシンの使用量を0.55部とし、DCPに変えて8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.17.1⁰]デカ-3-エン200部を使用し、以外は製造例1と同様の条件で重合を行い、水素化反応温度を180℃に変え、反応時間を10時間に変えた以外は、製造例1と同様の条件で水素化反応を行った。得られた開環重合体水素添加物(ポリマーE)の主鎖水素添加率は99.9%、数平均分子量(Mn)は、20,400、分子量分布(Mw/Mn)は2.02であった。また、MFRは、20g/10分であり、ガラス転移温度は140℃であった。

【0056】(実施例1)
(情報記録媒体用基板の成形)製造例1で得られた脂環梯含有重合体(ポリマーA)100部に軟質重合体(旭化成社製:タフテックH1052)0.1部、及び酸化防止剤(チバガイギー社製:イルガノックス1010)0.1部とを添加し、二軸混練機(東芝機械社製:TEM-35B:スクリュ-径37mm、L/D=32)を用い、スクリュ-回転数150rpm、樹脂温度260℃、フィードレート15kg/時間)で混練し、ストランド状に押し出した。これを水冷してベレタイザで切断し、押出し化した。

【0057】得られたベレットを、空気を流通させた熱風乾燥器を用いて100℃で5時間乾燥した後すぐに、射出成形機(住友重機械工業社製:DISK3)にて、DVD用スタンパー(グループ深さ設定値:150n

m、グループピッチ：0.8 μm)を可動部に取り付けた金型を使用して射出成形を行い、射出時間0.1秒、樹脂温度360℃、金型温度135℃、冷却時間7.0秒、型締め圧力25 t/cm²の条件にて、厚さ0.6 mm、120 mmφ、内孔15 mmφの情報記録媒体用基板を得た。得られた基板の、曲げ弾性率、表面粗度、転写率、基板の反りの結果を表1に示す。

【0058】(反射膜の形成)得られた基板には、最外周部の幅2 mmの部分と、最内周部の幅12 mmの部分以外にはビットが形成されていた。このビット形成面に、日電アネルバ製ILC-3000を使用して80 nmのアルミニウム反射膜の形成を行った。

【0059】(積層基板の製造)反射膜の形成された上

記基板2枚を、ジシクロペンタジエン/アクリレート(日立化成製：FA513A)90部、及びイソボルニルアクリレート(共栄社化学製：IB-XA)10部に、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体ポリマー(旭化成製：クチックH1052)5部、及び光重合開始剤(チバ・スペシャリティ・ケミカル社製：イルガキュア184)8部を添加し、混合して得られた紫外線硬化型接着剤を用い、2500 mJ/cm²のUV照射量で硬化させて貼り合わせ、積層型光ディスク基板を製造した。基板の耐熱性、基板の面フレの結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	ポリマー	Tg ℃	MFR g/10min	樹脂 温度 ℃	金型 温度 ℃	曲げ 弾性率 kgf/cm ²	Rmax nm	転写率 %	基板の 反り μm	基板の 面フレ μm	基板の 耐熱性 %
実施例1	A	155	7	380	135	27500	3	99	200	50	<5
実施例2	A	155	7	380	120	27600	6	97	170	35	<5
実施例3	A	155	7	380	105	27800	8	98	180	40	10
実施例4	A	155	7	330	120	27800	8	98	165	45	<5
実施例5	B	155	2	370	120	28300	8	99	100	40	<5
比較例1	D	97	45	340	80	20500	8	99	920	120	測定 不可
比較例2	E	140	20	380	110	21600	8	98	280	75	500
比較例3	C	159	0.7	380	120	28400	12	81	240	75	20
比較例4	A	155	7	380	80	27900	20	75	170	85	20
比較例5	A	155	7	290	120	27800	18	85	380	85	30

*1)耐熱試験後のエラーが測定可能なほど基板が変形している。

【0061】(実施例2)基板を成形する際に、金型温度を120℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0062】(実施例3)基板を成形する際に、金型温度を105℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0063】(実施例4)基板を成形する際に、樹脂温度を330℃とする以外は、実施例2と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0064】(実施例5)製造例2で得られたポリマーBを使用して、樹脂温度を370℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0065】(比較例1)製造例4で得られたポリマーDを使用して、樹脂温度を340℃、金型温度80℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0066】(比較例2)製造例5で得られたポリマーEを使用して、金型温度110℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0067】(比較例3)製造例3で得られたポリマーCを使用する以外は、実施例2と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0068】(比較例4)基板を成形する際に、金型温度を80℃とする以外は、実施例1と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0069】(比較例5)基板を成形する際に、樹脂温度を290℃とする以外は、実施例2と同様に情報記録媒体用基板を成形して評価した。結果を表1に示す。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、高いガラス転移温度を有する脂環構造含有重合体を適切な成形条件にて使用することによって、曲げ弾性及び表面精度に優れた情報記録媒体用基板が得られ、該基板はビットやグループの転写性にも優れ、高速回転時の基板の面振動(ブレ)が著しく低減される。また該基板は耐熱性にも優れるので、情報記録媒体として信号の再生及び記録時の熱によるビットやグループの変形もない。上記本発明の基板によれば、特にデジタルビデオディスク(DVD)などの高密度、高容量の情報記録媒体を高性能に提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C O S J 5/00	C E R	C O S J 5/00	C E R 5 D 0 7 5
	C E Z		C E Z 5 D 1 2 1
G 1 1 B 7/26	5 2 1	G 1 1 B 7/26	5 2 1
11/105	5 2 1	11/105	5 2 1 A
			5 2 1 C
			5 2 1 D
	5 4 6		5 4 6 D
// B 2 9 K 45:00		B 2 9 K 45:00	
B 2 9 L 17:00		B 2 9 L 17:00	
C O S L 65:00		C O S L 65:00	

Fターム(参考) 4F071 AA21 AA69 AA78 AA86 AA88
 AF20 AH12 AH14 BA01 BB05
 BC07 BC16 BC17
 4F206 AA12C AH79 AR064 JA07
 JN43 JU81
 4J032 CA34 CA35 CA36 CA43 CA45
 CA68 CB04 CC03 CF01 CG00
 4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA07Q
 AA09Q AA15Q AA16Q AA17Q
 AA18Q AA19Q AA20P AA21Q
 AB02P AB03P AK31P AN42P
 AR03P AR03Q AR04Q AR05P
 AR05Q AR09P AR09Q AR11P
 AR17P AR18P AR21P AR22P
 AS11Q AS15P AU21P BA03P
 BA16P BA20P BA40P BC03P
 BC04P BC43P CA01 CA04
 CA31 HA04 HA05 HB02 JA36
 5D029 KA01 XC09
 5D075 FG15 FG17 GG07 GG16
 5D121 DD05